## 10/642,367

⑩日本国特許庁(IP)

① 特許出願公開

#### ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭63-238043

@Int\_Cl\_4

識別記号

庁内整理番号

匈公開 昭和63年(1988)10月4日

C 07 C 69/96 B 01 J 31/08 C 07 C 67/03 Z - 6917 - 4H

Z - 7158-4G 6917-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

43発明の名称

明

⑫発

ジアルキルカーボネートの製造方法

願 昭62-70385 ②特

願 昭62(1987)3月26日 29出

明 東 倏 ⑦発 者 岡 者

弘 īF. 伸 典 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

旭化成工業株式会社 ①出 願 人

弁理士 清 水 20代 理

##

1 祭明の名称

ジアルキルカーポネートの製造方法

蝦

特許請求の範囲

(1) 第4級アンモニウム基を交換基として有す る固は強塩基性アニオン交換体の存在下に、増状 カーポネートとアルコールを反応させることを特 放とするジアルキルカーポネートの製造方法。

|2| アニオンが CL、Br、HCO, CO, の中か ら選ばれた少なくとも1種のアニオンである特許 請求の範囲第1項配款の方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ジアルキルカーポネートの製造方法 **化関する。さらに詳しくは、現状カーポネートと** アルコールを反応させることによるジアルキルカ ーポネートの製造方法に関する。

(従来の技術)

触媒の存在下に毀状カーポネートとアルコール

を反応させることによるジアルキルカーポネート の製造方法に関しては、種々の提案がなされてい る。例えば、放鉄としてる級脂肪族アミンを用い る方法(特公昭59-28542)、アルカリ金 属またはアルカリ金属化合物を使用する方法(米 国特許弟3642858号)、タリウム化合物を . 使用する方法(特公昭60-27658)、錫ア ルコキシド類を使用する方法(特公昭56一 4 0 7 0 8 )、ルイス酸と含葉素有機塩基からた る複合触媒を使用する方法(特公昭 6 0 - 2 2698)、 4級ホスホニウム塩を使用する方法(特開昭 5 6 - 1 0 1 4 4 ) 等が公知である。

(発明が解決しようとする問題点)

**環状カーポネートとアルコールの反応によるジア** ルキルカーポネートの製造法において使用される触 做としては、従来、均一系触做が主に使用されてき た。しかしながら、均一系触做を使用する場合には、 反応低合物と触媒の分離を行なりことが困難である。 一方、生成物であるジアルキルカーポネートを製品

として得るためには、通常、分離操作として蒸留が必要である。したがつて、均一系触媒を使用する場合には、触媒が残留したままで反応混合物を加熱・蒸留することになる。その結果、 脚生成物であるグリコールの脱水縮合等が起こり、 選択率が低下する。

## (間題点を解決するための手段)

本発明者らは、環状カーポネートとアルコールを反応させることによるシアルキルカーポネートの製

で厳換されていてもよく、また、 Pは炭素数 1 ~ 1 2 の飽和あるいは不飽和炭化水素基等である。

本発明で用いている箇体触媒は、従来の固体酸 融媒と比較して活性が高い。例えば、特公昭 5 9 一 2 8 5 4 2 号公報に配載されている、第 3 級脂肪族アミンを含有する塩基樹脂と比較して活性が高い。その理由は明らかではないが、本発明で用いる第 4 級アンモニウム基を含有する固体触媒が、第 3 級アミンに比べて高い塩基性を持つためと推組される

造における触媒を鋭恐検討した結果、反応液との分離が容易であり、かつ高活性で活性が長時間持続する新しい触媒を見出し、本発明に到つた。

すなわち、本発明は、第4級アンモニウム基を 交換据として有する固体強塩基性アニオン交換体 の存在下に、環状カーボネートとアルコールを反 応させることを特徴とするジアルキルカーボネー トの製造方法を提供するものである。

本発明においては、下式に示すように、環状カーボネート(A)に2分子のアルコール(B)を反応させることにより、シアルキルカーボネート(C)とグリコール(D)を得る周知の反応をそのまま適用すればよい。

(a) (B) (C) (D) 
$$O R^2 + R^2$$

上記式中、 R<sup>1</sup>は 2 価の基 - (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>- ( m は 2 ~ 6 の整数 )、炭素数 1 ~ 8 のアルキル岳やアリール基

小さいために、活性劣化の速度が小さいものと考 えられる。

本発明の触媒は固体触線であるために、反応を を触媒の分離がきわめて行なり場合になる。 反応を呼吸を明いて行るとはなり 反応をが過ぎないはである。また、 反応をが過ぎないながである。また、 では、 をののののでは、 をののののでは、 をのいるでは、 をのいるできる。

間体機能を用いることにより反応液と機媒の分離を容易にすることの効果には、次のようなことが挙げられる。すなわち、均一系機能を用いる場合には、機能を含有した反応液を蒸留することにより生成物を得るが、この操作により反応を認ましているのような選択率の低下を避けることができる。

本発明で使用される最状カーポネートとしては、 例えば、エチレンカーポネート、プロビレンカー ボネート等のアルキレンカーボネートや、 1.5 ー ジオキサンクロヘキサー 2 ーオン、 1.3 ー ジオキ サンクロヘブォー 2 ーオンなどが好ましく用いら れ、エチレンカーボネート、プロビレンカーボネ ートが入手の容易さなどの点から特に好ましく便 用される。

また、アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、ブロパノール、1-メチルエタノール、アリルアルコール、ブタノール、2-ブタノール、3-ブテン-1-オール、シクロへキサノール等の炭
数1~12のアルコールなどが好ましく使用される。

本発明において触媒として使用される、第4級アンモニウム基を交換基として有する固体強塩基性アニオン交換体はどのようなものであつてもよく、例えば、第4級アンモニウム基を交換基として有するセルロース強塩
基性アニオン交換体、第4級アンモニウム基を交換体、第4級アンモニウム基を交換体、第4級アンモニウム基を交換体、第4級アンモニウム基を交

換基として有する無機質担体担持型強塩基性アニ オン交換体などが挙げられる。

類4級アンモニウム基を交換基として有する強塩基性アニオン交換倒脂としては、例えば、スチレン系強塩基性アニオン交換倒脂などが好ましく用いられる。スチレン系強塩基性アニオン交換倒脂は、スチレンとジビニルペンゼンの共重合体を母体として、交換基に第4級アンモニウム(Ⅰ型 あるいはⅡ型)を有する強塩基性アニオン交換倒脂であり、例えば、次式で模式的に示される。

上記式中、X はアニオンを示し、通常、X としては、F、C 2、Br、I、HCO3、CO3、CH3CO3、HCO3、IO3、BrO3、C 2 O3 の中から過ばれ少なくとも1種のアニオンが使用され、好ましくは C 2、Br、HCO3、CO3 の中がら過ばれた少なくとも1種のアニオンが使用される。また、樹脂母体の構造としては、グル型、マクロレティキュラー型(MR型)いずれも使用できるが、耐有機器雄性が高い点からMR型が特に好ましい。

消 4 級アンモニウム基を交換基として有するセルロース強塩基性アニオン交換体としては、例えば、セルロースの-OH 基の一部または全部をトリアルキルアミノエチル化して得られる、

-OCH,CH,NH,X<sup>C)</sup> なる交換基を有するセルロースが挙げられる。ただし、Rはアルキル基を示し、通常、メチル、エチル、プロビル、ブチルなどが用いられ、好ましくはメチル、エチルが使用される。また、X<sup>C)</sup>は前述のとおりである。

本発明において使用できる。第4級アンモニウム基を交換器として有する無機質担体担押型強塩

基性アニオン交換体とは、無機質担体の表面水酸 茜-OHの一部または全部を修飾することにより、 ◆ 4 級アンモニウム基 - O ( Ch<sub>2</sub> ) n N R<sub>2</sub> X ラ を導入した ものを意味する。ただし、R、X<sup>C-</sup>は前述のとか りである。nは通常1~6の整数であり、好まし くはn゠゚゙2 である。無機質担体としては、シリカ、 アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、ゼオライ トなどを使用することができ、好ましくはシリカ、 アルミナ、シリカアルミナが用いられ、特化好ま しくはシリカが使用される。無機質担体の表面水 **微基の修飾方法としては、任意の方法を用いるこ** とができる。例えば、無機以担体とアミノアルコ ール HO(CH<sub>2</sub>) n N R<sub>2</sub> を塩基触媒存在下に脱水反応 を遊行させることによりアミノアルコキシ化した 後に、ハロゲン化アルキル RX'( X'はハロゲンを 示し、通常は Cム Br、Iなどが使用される)と反応 させて-O(CH2)nNR,X'基とする。さらに、アニオ ン交換を行なりことにより、所望のアニオンx<sup>〇</sup> を有する 4 級アンモニウム基 ~O(CH,)nNR, X<sup>〇</sup>と する。また、n=2の場合には、無機質担体を

N.N - ジアルキルアジリジンで処理することにより、N.N - ジアルキルアミノエトキシ化して
-OCH, CH,NR, 茲とした後に、上述の方法により
-OCH, CH, NR, X<sup>O</sup>基とされる。

ポイ級アンモニウム茶を交換塔として有する固体強塩落性アニオン交換体は、市販のものを使用することもできる。その場合には、前処理として予め所望のアニオン種でイオン交換を行なつた後に、触供として使用することもできる。

式反応の場合には、通常 0.0 5 ~ 6 0 時間、好ましくは 0.1 ~ 4 0 時間、さらに好ましくは 0.2 ~ 2 0 時間が使用される。

#### (発明の効果)

本発明の方法により、 級状カーポネートとアルコールを原料として、 ジアルキルカーボネートを 高い逸択率で得ることができ、 高活性が長時間持続する。また、 反応被と触媒の分離も容易である。

ることにより水を除去する方法などが用いられる。 上述の強塩基性アニオン交換体の使用形態は、 通常、微分状あるいは平均粒径 0.2 ~ 1 0 mm の球 形または円柱形の粒子として用いられる。

反応の様式としては、流動床式、固定床式、あるいは攪拌式等、一般に用いられる方法を使用することができる。また、流通式、回分式いずれの方法であつてもよく、反応液と触媒の分離は容易に災陥することが可能である。

本発明を実施するに当り、反応温度は、通常 50 ~ 5 0 0 ℃、好ましくは 5 0 ~ 2 6 0 ℃である。ただし、使用する触媒が固有の耐用温度をもつ場合には、それ以下の温度範囲で行なうことが好ましい。

反応時間は原料である環状カーボネートおよび アルコールの種類および組成比や、反応温度によ つても変り得るが、例えば、旋通反応を行なり場 台の全供給液に対する液時空間速度(LHSV) で表現して、地常 0.0 5 ~ 4 D hr T、好社(は0.1~20hr decount) さらに好ましくは0.2~10hr decount decount

## (実施例)

以下に実施例を示し、本発明を具体的に述る。 実施例 1

### (触媒の前処理)

ダウエックスM S A - 1 [ ダウ・ケミカル社製スチレン系強塩基性アニオン交換樹脂( I 型 )、アニオン値 C L<sup>O</sup> ] の前処理を、以下に述べる方法により行ない、アニオン値を C L<sup>O</sup> とした。

- 1) 500 配のダウエックスMSA-1を45 NaOH 水溶液 500 配中で 1 時間提拌した後、炉過し、 5000 配の水で洗浄した。
- 2) さらに、10% RCL 水溶液 500 ml 中で 1時間提押した後、炉過し、5000 ml の水で水洗した。
  - 3) 1)をくり返した後、2)を2回くり返した。
- 4) 上記 1) ~ 5) の処理を行なつた側脂をエチルペンゼン 5 0 0 ml と共に加熱 ( 1 2 0 ℃ ) し、エチルペンゼン ひよび水を共沸組成で留去する C とにより、残留する水分を除去し、触媒 A を得た。 過剰のエチルペンセンをデカンテーションで除い

た後、触媒を乾燥メタノール中で保存した。 (反応)

上記で得た舣旗 A を、管型反応器(外径 12.7 ■、内容量 5 7 × 1 )に充填し、メタノールを室盘 で送入した。送出されるメタノール中のエチルベ ンゼンが、ガスクロマトグラフィーによる分析に よりほとんど検出されなくなる(メタノール中の エチルペンゼン過度で 0.0 1 重益多以下 ) までメ タノールを送板した。〔エチレンカーポネート (エチレンオキサイドと二酸化炭累から合成した もの、ECと略す)〕とメタノールの混合溶液 ( MeOH/EC モル比= 5 )を流量110 ml/hr (LHSV=5hr-1)で送液を開始し、反応系の圧 力を 7 kg/の2( ゲージ圧 ) に保つた状態で反応器 を100℃に加熱した。反応系が定常になつた 時点で送出反応被の分析を行なつた結果、エチレ ンカーポネートの転化率は488、ジメチルカー ポネートおよびエチレングリコールの選択率は、 それぞれ998、998であつた。また、反応被 中には Ce<sup>C</sup>およびその他のアニオン、カチオン機

#### 突烧例 2

反応温度を120℃とし、LHSV=2hr<sup>-1</sup>で 反応を行なつた他は、実施例1と同一の方法によ り行なつた。エチレンカーポネート転化率は58 多、ジメチルカーポネートおよびエチレングリコ ールの選択率は、それぞれ99%、99%であつ た。

#### 奥施州 3

ダウエックスMSA-1を被圧下(20 torr) 化加熱することにより水分を除去し、触媒Bを得 た。この根媒Bを用いた他は、実施例1と同一の 方法により反応を行なつた。エチレンカーポネート トの転化率は449、ジメチルカーポネートおよ びエチレングリコールの選択率は、それぞれ99 ま、999であつた。

#### 突施例 4

## (放供の前処理)

1) 5 0 0 m の ダ ウェックス M S A - 1 を 4 多 炭 吸 水 次 ナ ト リ ウ ム 水 溶 液 5 0 0 m 中 で 1 時 間 授 拌 し た 後 、 炉 過 し 、 3 0 0 0 m の 水 で 洗 身 し た 。 は存在していなかつた。そのまま流通反応を継続し、反応が定常になつた時点から12 日時間後の送出反応液の分析を行なつた結果、エチレンカーポネートの転化率は49%、ジメチルカーポネートおよびエチレングリコールの選択率は、それぞれ99%、99%であつた。

#### 比較例 1

- 2) 1)を2回さらにくり返した。
- 5) 上記の側脂をトルエン 5 0 0 ml c 共 に 加熱 ( 1 2 0 C ) し、トルエンおよび水を共沸組成で 留去することにより、 改留する水分を除去し、 アニオンとして H C O s 一番を有する触媒 C を 得 た。

#### (反応)

放供Cを用いた他は、実施例1と同一の方法で 反応を行なつた。エチレンカーポネートの転化率 は50%、ジメチルカーポネートおよびエチレン グリコールの選択率は、それぞれ99%、99% であつた。

#### 実施例 5

#### (殷媒の前処理)

炭銀水素ナトリウムの代りに炭酸ナトリウムを使用した他は、実施例 4 と同一の方法により、アニオンとして COs を有する触媒 D を得た。

#### (反応)

触媒Dを用いた他は、実施例1と同一の方法により反応を行なつた。エチレンカーポネート転化率は5~9、ジメチルカーポネートなよびエチレ

ングリコールの選択率は、それぞれ99g、99 まであつた。

#### 実施係る

触做としてアニオン権をCL<sup>CO</sup>としたトリエチルアミノエチルセルロース(セルバ社製)を用いた他は、実施例1と同一の方法で反応を行なつた。エチレンカーポネート転化率は41%、ジメチルカーポネートおよびエチレングリコールの選択率は、それぞれ99%、99%であつた。

#### 実施例.7

殺水性シリカグル(4級アミノエチル型、東洋 曹建社製TSK-GELQAE-2SW、アニオン種は CL<sup>O</sup>)を放យとして使用した他は、実施側1と同 一の方法で反応を行なつた。エチレンカーポネート トの転化率は43%、ジメチルカーポネート およびエチレングリコールの選択率は、それぞれ99 1、99%であつた。

#### 宴旅贸8

容 並 3 0 0 ddのオートクレーブへエチレンカー ボネート 0.5 0 モルとメタノール 2.0 モルおよび

#### 突 施 例 9

エチレンカーポネートの代りにプロピレンカーポネートを使用した他は、実施例1と同一の方法で反応を行なつた。プロピレンカーポネートの転化率は51%、ジメチルカーポネートおよびプロピレングリコールの選択率は、それぞれ99%、99%であつた。

触機 A(80~100メンシスに物砕したもの)
1.0 タを加え、系内を N₂ 置換後、攪拌・加熱を削めし、反応温度を1000 とした。1時間後した液をが出した液をが出した液をが出した液をが出した液をが出した液をが出した。2000 とのではエチレンカーがネート 0.2 15 モルル カーボネート 0.2 15 モルルカーがネート 0.2 15 モルルカーがネート 0.2 15 モルルカーがネート 0.0 16 モンンカーがネート 0.0 16 モンンカーがネート 10.0 16 モンカーが 20 ボート 10 ボール 10 ボ

#### 比較假 2

容量 3 0 0 配のオートクレープへエチレンカー ボネート 0.5 0 モルとメタノール 2.0 モルおよび 触機としてナトリウムメトキシド 0.0 0 5 モルを 加え、系内を Nz 避換後、攪拌・加熱を開始し、反 応温度を 1 0 0 でとした。 3 0 分後、オートクレ

#### **爽施例 1 0**

メタノールの代りにエタノールを使用した他は、 実施例 4 と同一の方法で反応を行なつた。エチレンカーポネートの転化率は 5 3 %、ジエチルカー ポネートおよびエチレングリコールの選択率は、 それぞれ9 9 %、9 9 % であつた。

#### 実施例 1 1

メタノールの代りにアリルアルコールを使用した他は、実施例 5 と同一の方法で反応を行なつた。エチレンカーポネートの転化率は 4 2 %、ジアリルカーポネートをよびエチレングリコールの選択率は、それぞれ99%、99%であつた。

#### **奥施例12**

10 多 H C L 水 溶 液 の代 り に 1 0 多 H B r 水 溶 被 を 用 い た 他 は、 実 施 例 1 の 触 雄 前 処 理 方 法 と 同 ー の 方 法 で アニ オ ン と し て B r <sup>(2)</sup>を 含 有 す る 触 雌 B を 得 た。 こ の 触 雄 を 用 い て、 実 施 例 1 と 阿 ・ 一条 件 で 反 応 を 行 な つ た。 エ チ レ ン カ ー ポ ネ ー ト む よ び エ チ レ ン グ リ コ ー ル の 遺 択 率 は、 そ れ ぞ れ 9 9 ま 、

99まであつた。

代埋人 育 水



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

63-238043

(43) Date of publication of application: 04.10.1988

(51)Int.Cl.

C07C 69/96 B01J 31/08 C07C 67/03

(21)Application number : 62-070385

(71)Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

26.03.1987

(72)Inventor: TOJO MASAHIRO

**FUKUOKA SHINSUKE** 

## (54) PRODUCTION OF DIALKYL CARBONATE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To advantageously obtain the titled compound in high selectivity, by using a solid strong basic anion exchanger having quaternary ammonium groups as exchange groups as a catalyst in reacting a cyclic carbonate with an alcohol in the presence of the catalyst. CONSTITUTION: A cyclic carbonate is reacted with an alcohol in the presence of a solid strong basic anion exchanger having quaternary ammonium groups as exchange groups, preferably the above-mentioned anion exchanger having one or more anions selected from CI-, Br-, HCO3- and CO32- at normally 30W300°C, preferably 50W260°C (preferably within the temperature range below the inherent useful temperature of the catalyst used) to advantageously obtain the aimed dialkyl carbonate in high selectivity using the aforementioned catalyst, having high activity, capable of sustaining the activity for a long period and readily separable from the reaction solution.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

10/642,367 Page 1

L3 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2008 ACS on STN

ACCESSION NUMBER: 1989

1989:74823 CAPLUS

DOCUMENT NUMBER:

110:74823

TITLE:

Preparation of dialkyl carbonates by anion

exchanger-catalyzed transesterification of cyclic

carbonates

INVENTOR(S):

Tojo, Masahiro; Fukuoka, Shinsuke

PATENT ASSIGNEE(S):

Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan

SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

CODEN: JKXXAF

DOCUMENT TYPE:

Patent

LANGUAGE:

Japanese

FAMILY ACC. NUM. COUNT:

PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 63238043	A	19881004	JP 1987-70385	19870326 <
JP 07037422	В	19950426		
PRIORITY APPLN. INFO.:		,	JP 1987-70385	19870326
OTHER SOURCE(S):	MARPAT	110:74823		

Dialkyl carbonates are prepared by treatment of cyclic carbonates with alcs. in the presence of solid strongly basic anion-exchangers having quaternary ammonium groups. A mixture of MeOH and ethylene carbonate (I) was passed through a reactor packed with chloride-form Dowex MSA-1 at 100° under 7 kg/cm2 gage to give (MeO) 2CO at 99% selectivity with 48% I conversion, vs. 92% and 18%, resp., for a control using Amberlyst A-21.

PAT-NO:

JP363238043A

DOCUMENT-IDENTIFIER:

JP 63238043 A

TITLE:

PRODUCTION OF DIALKYL

CARBONATE

PUBN-DATE:

October 4, 1988

INVENTOR - INFORMATION:

NAME

TOJO, MASAHIRO

FUKUOKA, SHINSUKE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ASAHI CHEM IND CO LTD

N/A

APPL-NO:

JP62070385

APPL-DATE:

March 26, 1987

INT-CL (IPC): C07C069/96, B01J031/08, C07C067/03

ABSTRACT:

PURPOSE: To advantageously obtain the titled compound in high selectivity, by using a solid strong basic anion exchanger

having quaternary ammonium groups

1/8/08, EAST Version: 2.1.0.14

# as exchange groups as a catalyst in reacting a cyclic carbonate with an alcohol

in the presence of the catalyst.

CONSTITUTION: A cyclic carbonate is reacted with an alcohol in the presence of a solid strong basic anion exchanger having quaternary ammonium groups as exchange groups, preferably the above-mentioned anion exchanger having one or more anions selected from Cl<SP>-</SP>, Br<SP>-</SP>, HCO<SB>3</SB><SP>-</SP> and CO<SB>3</SB><SP>2-</SP> at normally 30∼300°C, preferably 50∼260°C (preferably within the temperature range below the inherent useful temperature of the catalyst used) to advantageously obtain the aimed dialkyl carbonate in high selectivity using the afore-mentioned catalyst, having high activity, capable of sustaining the activity for a long period and readily separable from the reaction solution.

COPYRIGHT: (C) 1988, JPO&Japio